Série VIII. — Tome III. N° 8. Aout 1942.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE SUR LE SPECTRE RAMAN DE L'EAU DE CRISTALLISATION DANS LE GYPSE

Par Jean CABANNES et Rose AYNARD.
Faculté des Sciences de Paris.

Sommaire. — Cette étude a donné aux auteurs l'occasion de préciser le mécanisme de la diffusion de la lumière au sein d'un cristal par les ondes d'agitation thermique.

Un cas particulièrement intéressant est celui des cristaux dont la plus petite maille contient plusieurs molécules identiques plus ou moins étroitement liées. On verra comment interviennent successivement, pour déterminer l'allure et le nombre des oscillations internes de ces molécules, la symétrie de la molécule et celle de l'édifice cristallin.

Appliquant ces considérations théoriques au spectre Raman de l'eau de cristallisation dans le gypse, les auteurs sont parvenus à expliquer tous les détails de leurs observations.

I. — Notions théoriques sur la diffusion de la lumière dans les cristaux.

1. On sait que la diffusion de la lumière dans un cristal résulte d'une action des ondes thermiques du cristal sur la lumière incidente. Admettons qu'à chaque onde sinusoïdale (électromagnétique ou élastique) est associé un quantum dont l'énergie $h\nu$ et l'impulsion $h\vec{k}$ sont proportionnelles à la fréquence ν et au vecteur d'onde $\vec{k}$. Affectons l'indice 1 à l'onde lumineuse incidente et l'indice 2 à l'onde diffusée. La conservation de l'énergie et du moment linéaire exigent que

$$\nu_2 = \nu_1 \pm \nu, \qquad \vec{k}_2 = \vec{k}_1 \pm \vec{k},$$

avec le signe + ou le signe — suivant qu'un quantum élastique $(\nu, \vec{k})$ est absorbé ou émis.

En désignant par θ l'angle des deux vecteurs $\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$ (angle de diffusion), nous pouvons donner à la seconde équation la forme

$$\lambda_1 = \pm 2\lambda \sin\frac{\theta}{2},$$

et cette importante relation détermine la longueur λ de l'onde élastique qui va diffuser l'onde lumineuse λ_1 dans la direction θ.

Mais ce qui nous intéresse, c'est le changement de fréquence $\nu_2 - \nu_1 = \pm \nu$ lié à la diffusion de la lumière. Pour cela il nous faut connaître la relation entre la fréquence ν et la longueur d'onde λ des ondes élastiques qui se propagent dans le cristal. Soit s le nombre des réseaux d'atomes congruents qui constituent l'édifice cristallin. Born a montré que, lorsqu'on fixe la longueur d'onde, il existe $3s$ fréquences, généralement distinctes, qu'on peut partager en deux groupes :

Trois fréquences dites *acoustiques* qui s'annulent lorsque la longueur d'onde augmente indéfiniment et $3(s-1)$ fréquences *optiques* qui tendent vers des valeurs non nulles.

Nous réserverons à ces valeurs limites non nulles le nom de fréquences propres du cristal. A chacune d'elles correspond une oscillation au cours de laquelle les s réseaux partiels du cristal se déplacent les uns par rapport aux autres sans se déformer et en conservant leur orientation.

Lorsque le cristal est éclairé en lumière visible ou infrarouge, la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique et celle des ondes élastiques peuvent être considérées en première approximation comme infiniment grandes par rapport aux

distances interatomiques et aux dimensions de la maille du cristal. Les fréquences observées dans les spectres d'absorption et de diffusion seront donc les fréquences propres du cristal telles que nous venons de les définir; ce sont les mêmes méthodes spectroscopiques qui vont donner les fréquences propres d'un cristal et celles d'une molécule dans un fluide.

Cependant une importante différence doit être signalée entre les deux cas. Nous venons de voir qu'un cristal possède $3s - 3$ fréquences propres différentes de zéro. Or, pour avoir le nombre des oscillations fondamentales d'une molécule isolée, il faut retrancher, des $3s$ petits mouvements indépendants, 3 translations et 3 rotations, et il ne reste que $3s - 6$ fréquences non nulles. La différence vient de ce que, dans un cristal où les réseaux partiels conservent une orientation fixe, une rotation des particules de base va produire une torsion locale avec couple de rappel et mouvement interne de fréquence non nulle.

2. De même que les oscillations des atomes dans une molécule se classent en autant de types qu'il y a de représentations irréductibles dans le groupe de recouvrement de l'édifice moléculaire, de même les oscillations des réseaux simples d'un cristal se classent en autant de types qu'il y a de représentations irréductibles dans le groupe fini isomorphe du groupe de recouvrement de l'édifice cristallin. Le problème de la molécule et celui du cristal se ramènent ainsi l'un à l'autre.

La théorie des groupes permet donc de dénombrer et de classer *a priori* les fréquences propres d'un cristal. L'application des règles bien connues de sélection et de polarisation permet ensuite de déterminer à quelle représentation irréductible du groupe se rattache une raie spectrale. On trouvera dans deux Notes antérieures [1], [2] l'orientation à donner au cristal et les mesures à faire pour arriver rapidement et avec certitude au résultat.

3. Dans certains cristaux, comme le quartz, les atomes sont étroitement liés entre eux de manière qu'il est impossible d'y trouver tel ou tel groupement dont les oscillations seraient, en première approximation, indépendantes de la structure cristalline. On ne peut pas considérer le quartz comme un empilement régulier de molécules SiO_2; chaque atome de silicium y est étroitement uni, non pas à deux, mais à quatre atomes d'oxygène. Dans d'autres cas, au contraire, nous rencontrons des groupes d'atomes plus étroitement liés entre eux qu'ils ne le sont avec le reste du cristal. C'est le cas de la calcite avec les ions CO_3; du gypse, avec les ions SO_4 et l'eau de cristallisation. On retrouve dans la calcite des fréquences très voisines de celles qu'on observe dans la solution d'un carbonate alcalin; dans le gypse, des fréquences voisines de celles qu'on observe dans la solution aqueuse d'un sulfate. Les groupements CO_3, SO_4, H_2O conservent, dans le cristal, leur individualité. On peut alors distinguer les déformations internes du groupement complexe, dont les fréquences sont relativement élevées, et ses déplacements par rapport aux ions voisins, dont les fréquences sont plus basses.

Ces remarques, applicables aux sels qui contiennent un ion complexe ou aux cristaux de la chimie organique dont les molécules sont faiblement liées entre elles, ont une grande portée, et il y a lieu d'en tirer parti pour l'identification et la représentation schématique des mouvements fondamentaux. Elles permettent de distinguer, dans les cristaux où l'on retrouve avec leurs caractères essentiels certains groupements d'atomes connus à l'état libre, les oscillations *internes* de ces groupements des oscillations dites *externes* au cours desquelles les groupements constitutifs du cristal glissent ou pivotent les uns par rapport aux autres.

4. Les problèmes les plus intéressants sont relatifs aux cristaux dont la plus petite maille contient plusieurs groupements de même espèce : c'est le cas du gypse, dont la maille contient 2 ions SO_4 et 4 molécules d'eau; celui d'un cristal de naphtalène, dont la maille contient 2 molécules. *A chaque fréquence fondamentale du groupement isolé correspondent plusieurs fréquences propres du cristal* qu'on obtient en couplant convenablement les oscillations de tous les groupements de même espèce contenus dans la maille.

On connaît bien, par exemple, les oscillations d'un système de trois atomes identiques aux sommets d'un triangle équilatéral (*fig.* 1 *a*). Supposons que la maille d'un cristal contienne deux groupements identiques au précédent MNP et M'N'P'. Les fréquences internes ν_1 et $\nu_2 = \nu_3$ du groupement isolé vont se dédoubler par couplage. Pour fixer les idées, nous envisagerons successivement le cas où les deux groupements sont centrés sur le même axe ternaire avec un centre de symétrie O sur l'axe (*fig.* 1 *b*), puis le cas où ils sont disposés dans le même plan avec un centre de symétrie O dans ce plan (*fig.* 1 *c*).

Les schémas montrent bien comment vont se multiplier dans chaque cas les fréquences primitives. Les forces de couplage peuvent se manifester de plusieurs manières :

1° Dans les deux cas, elles dédoublent chacune des fréquences primitives et les oscillations nouvelles sont, l'une symétrique, l'autre antisymétrique par rapport au centre;

2° Dans le second cas, leur action sur chacun des triangles détruit la symétrie ternaire primitive et supprime ainsi la dégénérescence. L'analyse de la structure cristalline par les rayons X peut ne pas révéler la faible déformation du triangle équilatéral, mais il n'en est pas moins évident que l'expression

de l'énergie potentielle du système oscillant n'a pas conservé la symétrie primitive d'où provenait la dégénérescence.

Fig. 1.

Tous ces dédoublements sont liés au fait que la maille cristalline contient plusieurs groupements identiques. Dire que la maille contient plusieurs molécules de même espèce, c'est dire que les éléments itératifs d'une molécule isolée ne coïncident pas avec ceux de l'édifice cristallin. Dans le cas général, on abordera donc le problème de la manière suivante :

1° Dénombrer et classer les fréquences propres de la molécule, prise isolément, suivant les représentations irréductibles de son groupe de recouvrement;

2° Supposer que toutes les molécules de la maille ont pris un des mouvements ainsi définis et faire le couplage de manière à retrouver les représentations irréductibles du groupe de recouvrement du cristal.

Telles sont les idées générales que l'un de nous a appliquées à l'étude du gypse [3] et qui ont guidé MM. Kastler et Rousset dans leurs recherches sur les cristaux du naphtalène [4] et des dérivés dihalogénés du benzène [5].

II. — Spectre Raman du gypse.

5. Le gypse est un cristal holoèdre du système binaire dont les opérations de recouvrement forment, d'après Wooster [6], le groupe spatial $C_{2h}^6 — C\,2/c$.

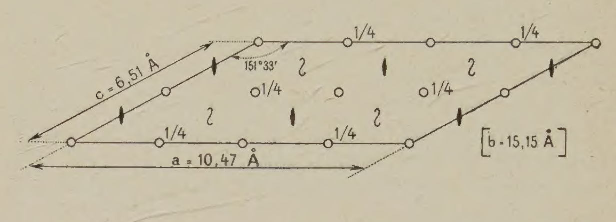


Fig. 2.

La figure 2 montre les éléments d'itération projetés sur le plan du clivage principal 010. En effectuant toutes les itérations du groupe, on vérifie que la

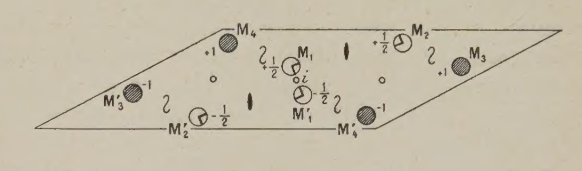


Fig. 3.

maille (a, b, c) contient huit homologues $M_1M_2M_3M_4$, $M'_1M'_2M'_3M'_4$ d'un point arbitraire (*fig.* 3). Mais on sait que le produit de deux rotations autour de deux axes binaires parallèles équivaut à une translation; il en résulte, dans le cas présent, que les réseaux partiels auxquels appartiennent les points $M_3M_4M'_3M'_4$ sont respectivement superposables à ceux auxquels appartiennent les points $M_1M_2M'_1M'_2$ par la translation $x = \frac{a}{2}$, $y = \frac{b}{2}$. Il ne reste donc, en définitive, que quatre points homologues non congruents; ils sont deux à deux symétriques par rapport au centre i.

En d'autres termes, le réseau est du type octaédral; les faces rectangulaires 001 du prisme oblique (a, b, c) sont centrées et ce prisme n'est pas la plus petite maille.

La maille (a, b, c) contient quatre molécules SO_4,Ca, $2\,H_2O$; plus exactement elle renferme quatre ions SO_4, quatre ions Ca et huit molécules d'eau. Il y a donc autant de molécules d'eau que de points simples homologues M, tandis que les ions SO_4 et Ca comptent

double, et Wooster a montré qu'ils sont sur les axes binaires non hélicoïdaux.

6. Le spectre Raman d'un cristal peut donner sur la structure des renseignements qui échappent aux rayons X. En particulier, le spectre Raman du gypse révèle une déformation des tétraèdres SO_4 et met en évidence les noyaux H.

Les premières recherches sur le spectre Raman du gypse datent de 1929; elles sont dues à Krishnan [7]. Schaeffer, Matossi et Aderhold ont montré plus tard [8] que l'intensité et la dépolarisation des bandes dépendent de l'orientation du cristal et ces changements ont été précisés par Nisi [9]. Rasetti compara les fréquences du gypse et de l'anhydrite [10]. Enfin nous avons nous-mêmes multiplié les observations et cherché à interpréter les caractères essentiels des bandes observées [11], [12], [3].

Ces bandes sont les suivantes (évaluées en nombres d'ondes au centimètre) :

(I) 90, 150, 185;
(II) 414-493, 618-672, 1007, 1113-1135;
(III) 1660, 3404, 3494.

Le groupe (I) comprend des radiations peu dispersées, attribuables aux mouvements *externes* des molécules et des ions. Les bandes du groupe (II) proviennent des oscillations internes des ions SO_4. On retrouve, dans le groupe (III), les fréquences d'oscillation des atomes d'hydrogène dans les molécules d eau.

Les intensités de ces bandes (sauf 1007) varient avec l'orientation du cristal; il n'est donc pas possible de les chiffrer, comme ont cru pouvoir le faire certains auteurs. Cependant la raie 1007 reste toujours la plus intense. La bande 618 paraît large et peut-être sa position varie-t-elle légèrement dans l'intervalle 615-620 avec l'orientation du cristal.

7. L'analyse de la structure du gypse par Wooster a montré que les molécules d'eau n'y sont pas directement liées entre elles, et l'on peut considérer comme négligeables leurs actions mutuelles. On peut, d'autre part, considérer le cristal comme formé de couches d'ions, planes et parallèles à la direction 010, cimentées les unes aux autres par les molécules d'eau et la perfection du clivage 010 dans le gypse révèle la faible liaison de ces molécules avec les ions des couches voisines (*fig.* 4). Nous admettrons cependant qu'à la température ordinaire les oscillations des diverses molécules d'eau dans le cristal ne sont pas incohérentes, que le couplage est suffisant pour les coordonner et que la symétrie de l'édifice détermine le mouvement des quatre molécules $M_1M_2M'_1M'_2$ contenues dans la plus petite maille à partir du mouvement de l'une d'elles.

Prise isolément dans la vapeur, la molécule H_2O a pour fréquences fondamentales 1595, 3650 et 3750 cm^{-1}. Or nous avons observé, dans le spectre Raman du gypse, les bandes 1660, 3404 et 3494 cm^{-1}.

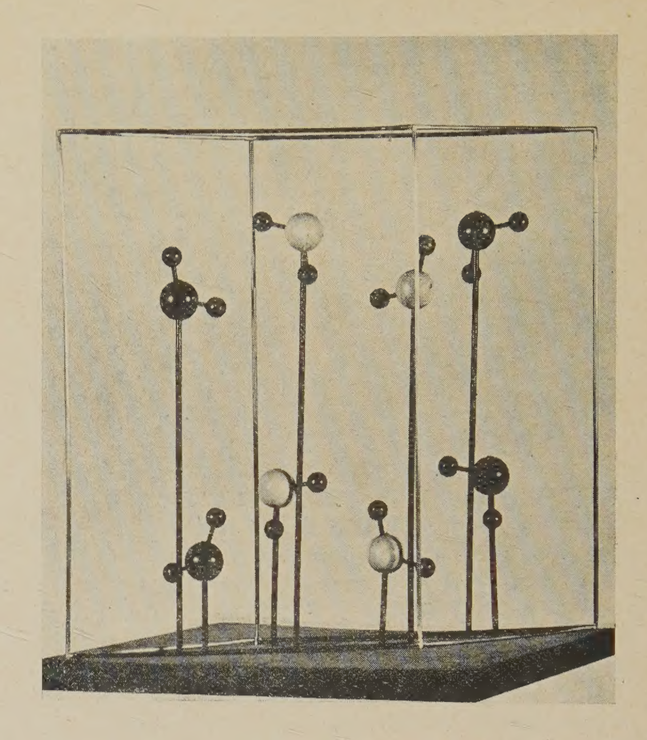


Fig. 4.

La figure, parallèle au plan $a - b$, représente les molécules d'eau dans la maille du gypse. Une couche d'ions SO_4 et Ca, non représentée, est comprise entre les deux couches de molécules d'eau. Le cristal est constitué par la superposition de couches d'ions et de couches d'eau. Le clivage principal est parallèle à ces couches superposées.

D'autre part, J. W. Ellis [13] a observé dans le spectre infrarouge les bandes 1640, 3390 et 3510 cm^{-1}. Les bandes 1660-1640 du cristal proviennent évidemment, comme la bande 1595 de la vapeur, de la déformation de l'angle α des traits de valence; les autres 3404-3390 et 3494-3510, des oscillations des atomes d'hydrogène le long des traits de valence. Puisque l'angle α est supérieur à 90°, la fréquence la moins élevée 3404-3390 est celle de l'oscillation symétrique par rapport à l'axe binaire de la molécule H_2O, que nous désignerons par S, et la fréquence la plus élevée 3494-3510, celle de l'oscillation antisymétrique, que nous désignerons par A.

Il s'agit, à partir des oscillations S et A de la molécule M_1 (*fig.* 3), de préciser les oscillations des autres molécules de la maille $M_2M'_1M'_2$. On les trouve immédiatement dans le tableau suivant, où les molécules affectées d'un même signe oscillent en concordance de phase, tandis que les molécules affectées de signe contraire sont en discordance avec

les premières. Dans ce tableau les lettres σ ou α indiquent que l'oscillation est symétrique ou antisymétrique par rapport aux centres i et aux axes binaires C_2 du cristal.

		Éléments d'itération.		Molécules en mouvement.			
		i.	C_2.	M_1.	M_2.	M'_1.	M'_2.
Bandes Raman	I....	σ	σ	+	+	+	+
	II....	σ	α	+	—	+	—
Bandes infrarouges	III...	α	σ	+	+	—	—
	IV...	α	α	+	—	—	+

Les oscillations I et II, symétriques par rapport aux centres, sont actives dans la diffusion de la lumière et inactives dans l'absorption; c'est le contraire pour les oscillations III et IV, antisymétriques par rapport aux centres.

On peut donc s'attendre à trouver, dans le spectre de diffusion du gypse, quatre bandes Raman de l'eau de cristallisation, provenant des oscillations des atomes d'hydrogène le long des traits de valence : deux oscillations du type S, l'une symétrique I et l'autre antisymétrique II par rapport aux axes binaires du cristal, et deux oscillations du type A, l'une symétrique I et l'autre antisymétrique II par rapport aux axes binaires. Nous les désignerons par $S\sigma$ et $S\alpha$, $A\sigma$ et $A\alpha$.

En réalité, on n'observe que deux bandes; il est probable que l'une (3404) correspond aux fréquences $S\sigma$ et $S\alpha$, trop voisines pour apparaître distinctes; l'autre (3494), aux fréquences $A\sigma$ et $A\alpha$, trop voisines elles aussi. Un meilleur pouvoir de résolution séparerait-il les bandes qui nous apparaissent confondues ? Il semble bien qu'un changement de l'orientation du cristal déplace légèrement la large bande 3494, ce qui indiquerait que les oscillations $A\sigma$ et $A\alpha$, dont les intensités varient suivant des lois différentes lorsqu'on change l'orientation du cristal, n'ont pas exactement même fréquence à la température ordinaire. D'ailleurs l'identité rigoureuse des fréquences signifierait que le couplage est nul entre les molécules M_1 et M_2 et que leurs oscillations sont incohérentes.

Les deux bandes d'absorption qu'on observe dans l'infrarouge résultent aussi de la superposition de deux fréquences $S\sigma + S\alpha$ d'une part, et $A\sigma + A\alpha$ d'autre part. Mais il s'agit ici d'oscillations antisymétriques par rapport aux centres i du cristal. Puisque les oscillations symétriques et antisymétriques par rapport aux axes binaires C_2 coïncident pratiquement, on peut penser qu'il en est ainsi des oscillations symétriques et antisymétriques par rapport aux centres, c'est-à-dire que les écarts entre les fréquences 3404 et 3390 d'une part, 3494 et 3510 d'autre part, sont imputables à l'imprécision des mesures dans le spectre infrarouge.

III. — Couplage des oscillations internes des molécules dans un cristal biaxe.

8. Soient Ou, Ov, Ow les axes principaux d'une des molécules M, l'axe Ow étant perpendiculaire au plan de la molécule. Nous définirons le vecteur électrique $\mathcal{E}$ de l'onde lumineuse incidente et le moment $\mathfrak{M}$ induit dans la molécule par leurs composantes suivant trois axes de coordonnées rectangulaires (numérotés 1, 2, 3), et nous prendrons la direction 2 parallèle à l'axe binaire du cristal. Nous désignerons par A, B, C les réfractivités principales de la molécule; par l_i, m_i, n_i les cosinus des angles que font les axes principaux Ou, Ov, Ow avec l'axe de coordonnées numéroté i; par $e_i = \mathcal{E}_i \cos \Omega t$ et $\mu_i = \mathfrak{M}_i \cos \Omega t$ les composantes suivant cet axe du vecteur électrique et du moment induit. Ce moment induit est lié au champ électrique par les équations linéaires

$$[s]\begin{cases} \mu_1 = s_{11} e_1 + s_{12} e_2 + s_{13} e_3, \\ \mu_2 = s_{21} e_1 + s_{22} e_2 + s_{23} e_3, \\ \mu_3 = s_{31} e_1 + s_{32} e_2 + s_{33} e_3, \end{cases}$$

avec

$$s_{ij} = A l_i l_j + B m_i m_j + C n_i n_j \qquad (i, j = 1, 2, 3).$$

Ce sont les variations du tenseur symétrique $[s]$ et de l'ellipsoïde des réfractivités correspondant qui déterminent le spectre Raman de la molécule M. Dans le cas d'une oscillation symétrique S, l'ellipsoïde des réfractivités se déforme en conservant les mêmes directions principales; seules varient les réfractivités A, B, C. Dans le cas d'une oscillation antisymétrique A, l'ellipsoïde oscille sans déformation autour de l'axe Ow perpendiculaire au plan de la molécule; seuls varient les cosinus directeurs l_1, l_2, l_3 et m_1, m_2, m_3.

D'une manière générale, soit une oscillation de pulsation ω définie par la coordonnée normale $\xi = \Xi \cos(\omega t + \varphi)$. On obtient l'amplitude du moment induit qui émet la raie Raman de pulsation $\Omega - \omega$, en remplaçant, dans le tenseur $[s]$, relatif à l'état d'équilibre de la molécule, les coefficients s_{ij} par les demi-différentielles $\frac{1}{2} \frac{\partial s_{ij}}{\partial \xi} \Xi$.

Nous avons ainsi, pour l'oscillation S, un tenseur $[\sigma]$ dans lequel chaque coefficient σ_{ij} se déduit du coefficient correspondant du tenseur $[s]$ par substitution de $\frac{1}{2} \frac{\partial A}{\partial \xi} \Xi$ à A, et ainsi de suite.

D'où

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} \left(l_i l_j \frac{\partial A}{\partial \xi} + m_i m_j \frac{\partial B}{\partial \xi} + n_i n_j \frac{\partial C}{\partial \xi} \right) \Xi.$$

Nous avons de même, pour l'oscillation A, un tenseur $[\tau]$ dans lequel chaque coefficient τ_{ij} se déduit du coefficient correspondant du tenseur $[s]$ par substitution de $\frac{1}{2} \frac{\partial (l_i l_j)}{\partial \xi} \Xi$ à $l_i l_j$, et ainsi de suite.

D'où

$$\tau_{ij} = \frac{1}{2}\left[A\,\frac{\partial(l_i l_j)}{\partial\xi} + B\,\frac{\partial(m_i m_j)}{\partial\xi} + C\,\frac{\partial(n_i n_j)}{\partial\xi}\right]\Xi,$$

qu'on peut écrire plus simplement

$$\tau_{ij} = \frac{1}{2}(A - B)\,\frac{\partial(l_i l_j)}{\partial\xi}\,\Xi,$$

en tenant compte de ce que l'axe Ow reste fixe et en utilisant la relation

$$l_i l_j + m_i m_j + n_i n_j = 0 \qquad (i \neq j).$$

9. Il s'agit de passer du moment induit dans la molécule M_1, que l'on vient d'étudier, au moment induit dans les trois autres molécules de la maille et d'ajouter les valeurs obtenues. Puisque les oscillations actives dans la diffusion de la lumière sont symétriques par rapport au centre i (*fig.* 3), les moments induits dans les molécules M'_1 et M'_2 sont respectivement égaux aux moments induits dans les molécules M_1 et M_2, et il nous suffira de faire le calcul pour la molécule M_2 dont les axes principaux ont les cosinus directeurs contenus dans le tableau suivant :

	M_1.			M_2.			
	Ou.	Ov.	Ow.	Ou.	Ov.	Ow.	
1...	l_1	m_1	n_1	$-l_1$	$-m_1$	$-n_1$	...1
2...	l_2	m_2	n_2	l_2	m_2	n_2	...2
3...	l_3	m_3	n_3	$-l_3$	$-m_3$	$-n_3$	...3

Si les oscillations des molécules sont symétriques par rapport aux axes du cristal, les coordonnées normales ξ sont les mêmes à chaque instant pour les molécules M_1 et M_2 et le demi-moment induit dans la maille est

$$S\sigma \begin{cases} \Sigma\mu_1 = 2\sigma_{11}e_1 + 2\sigma_{13}e_3 \\ \Sigma\mu_2 = 2\sigma_{22}e_2 \\ \Sigma\mu_3 = 2\sigma_{31}e_1 + 2\sigma_{33}e_3 \end{cases} \qquad S\alpha \begin{cases} \Sigma\mu_1 = 2\tau_{11}e_1 + 2\tau_{13}e_3 \\ \Sigma\mu_2 = 2\tau_{22}e_2 \\ \Sigma\mu_3 = 2\tau_{31}e_1 + 2\tau_{33}e_3 \end{cases}$$

Si les oscillations sont antisymétriques par rapport aux axes, les coordonnées normales sont, à un instant donné, $+\xi$ pour la molécule M_1 et $-\xi$ pour la molécule M_2; le demi-moment induit dans la maille est alors

$$S\alpha \begin{cases} \Sigma\mu_1 = 2\sigma_{12}e_2 \\ \Sigma\mu_2 = 2\sigma_{21}e_1 + 2\sigma_{23}e_3 \\ \Sigma\mu_3 = 2\sigma_{32}e_2 \end{cases} \qquad A\alpha \begin{cases} \Sigma\mu_1 = 2\tau_{12}e_2 \\ \Sigma\mu_2 = 2\tau_{21}e_1 + 2\tau_{23}e_3 \\ \Sigma\mu_3 = 2\tau_{32}e_2 \end{cases}$$

Le vecteur qui mesure l'amplitude du champ électrique de l'onde lumineuse incidente et celui qui mesure l'amplitude du moment induit sont donc reliés par un des deux tenseurs complémentaires l'un de l'autre

$$[\sigma] \begin{vmatrix} a_{11} & 0 & a_{13} \\ 0 & a_{22} & 0 \\ a_{31} & 0 & a_{33} \end{vmatrix} \qquad [\alpha] \begin{vmatrix} 0 & b_{12} & 0 \\ b_{21} & 0 & b_{23} \\ 0 & b_{32} & 0 \end{vmatrix}$$

selon que la raie Raman provient d'une oscillation symétrique ou antisymétrique par rapport aux axes binaires du cristal. L'un de nous avait déjà publié ce résultat général avec les conséquences qu'il entraîne [1]. Mais, dans le cas particulier que nous envisageons ici, nous pourrons, en outre, calculer les coefficients de ces tenseurs connaissant l'orientation et les réfractivités principales des molécules d'eau dans la maille.

Les tenseurs $[\sigma]$ et $[\alpha]$ déterminent les caractères propres à chacun des deux types d'oscillations actives et l'orientation qu'il faudra donner au cristal pour les distinguer facilement. Soit Ox le rayon lumineux incident; Oy un rayon diffusé à 90°; Oz la normale au plan de diffusion. Les tableaux suivants font connaître la vibration lumineuse diffusée (P ou R) en fonction de la vibration incidente (Y ou Z) lorsque l'axe binaire numéroté 2 est parallèle à Ox, Oy ou Oz.

Axe parallèle à Ox.

		1	2	3
		Y	X	Z
1	Q	*	*	*
2	P	b_{21}	*	b_{23}
3	R	a_{31}	*	a_{33}

Axe parallèle à Oy.

		1	2	3
		Z	Y	X
1	R	a_{11}	b_{12}	*
2	Q	*	*	*
3	P	a_{31}	b_{32}	*

Axe parallèle à Oz.

		1	2	3
		X	Z	Y
1	P	*	b_{12}	a_{13}
2	R	*	a_{22}	b_{23}
3	Q	*	*	*

On en déduit l'intensité $I + i$ et la dépolarisation I de la lumière diffusée par un cristal éclairé en lumière naturelle.

Axe parallèle à Ox.

$$\sigma \begin{cases} I + i = a_{31}^2 + a_{33}^2 \\ \dfrac{i}{I} = 0 \end{cases} \qquad \alpha \begin{cases} I + i = b_{21}^2 + b_{23}^2 \\ \dfrac{i}{I} = \infty \end{cases}$$

Axe parallèle à Oy.

$$\sigma \begin{cases} I + i = a_{11}^2 + a_{31}^2 \\ \dfrac{i}{I} = \left(\dfrac{a_{31}}{a_{11}}\right)^2 \end{cases} \qquad \alpha \begin{cases} I + i = b_{12}^2 + b_{32}^2 \\ \dfrac{i}{I} = \left(\dfrac{b_{32}}{b_{12}}\right)^2 \end{cases}$$

Axe parallèle à Oz.

$$\sigma \left\{ \begin{array}{l} I + i = a_{13}^2 + a_{22}^2 \\ \dfrac{i}{I} = \left(\dfrac{a_{13}}{a_{22}}\right)^2 \end{array} \right. \qquad \alpha \left\{ \begin{array}{l} I + i = b_{12}^2 + b_{23}^2 \\ \dfrac{i}{I} = \left(\dfrac{b_{12}}{b_{23}}\right)^2 \end{array} \right.$$

Si l'on fait tourner le cristal de 90° autour de l'axe binaire, les indices 1 et 3 se permutent, mais l'intensité des bandes α reste invariable, ce qui permet en général de les identifier. On pourra contrôler cette identification en recevant sur un polariseur la lumière diffusée, l'axe binaire étant parallèle au rayon incident; le facteur de dépolarisation est nul ou infini, suivant que l'oscillation est symétrique ou antisymétrique.

IV. — Vérifications expérimentales sur l'eau de cristallisation du gypse.

10. Pour calculer les coefficients a et b, nous adopterons la structure proposée par Wooster [6]. L'oxygène O d'une molécule H_2O est lié aux oxygènes les plus proches O′ et O″ des ions SO_4 voisins. Les vecteurs $\overrightarrow{OO'}$ et $\overrightarrow{OO''}$ sont définis par le tableau suivant :

	r.	θ.	φ.
$\overrightarrow{OO'}$	2,70 Å	168°	95°
$\overrightarrow{OO''}$	2,71	75	202

dans lequel r désigne la distance des noyaux atomiques; θ, l'angle du vecteur avec le sens positif de l'axe cristallographique b; φ, l'angle de sa projection sur la base a — c avec le sens négatif de l'arête a (*fig.* 5). Nous admettrons que les deux hydrogènes de la molécule d'eau sont sur les traits OO′ et OO″ dont l'angle est de 108° environ. L'angle du plan OO′O″ avec le clivage fibreux du gypse est de 11° : c'est aussi l'angle de la molécule d'eau avec ce clivage.

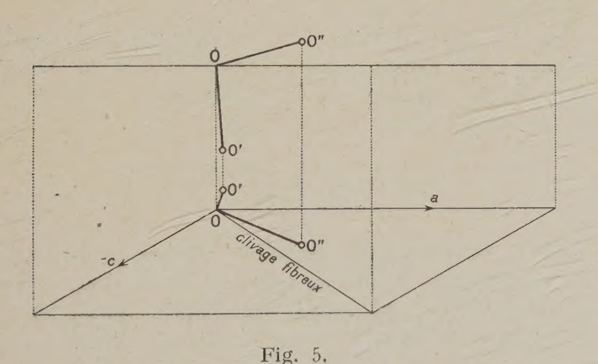


Fig. 5.

Pour simplifier les calculs en première approximation, nous supposerons le plan des molécules d'eau parallèle au clivage fibreux, avec un des traits de valence suivant l'axe binaire et l'autre perpendiculaire à cet axe, et nous désignerons par θ l'angle du clivage fibreux avec le plan de coordonnées 1-2 (*fig.* 6).

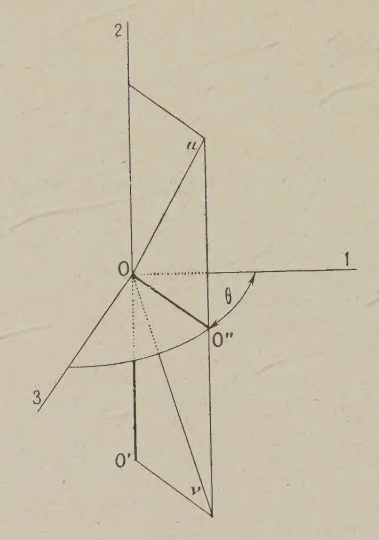


Fig. 6.

Oscillations S. — En remplaçant les cosinus directeurs par leurs valeurs

	Ou.	Ov.	Ow.
1.....	$l_1 = \dfrac{\sqrt{2}}{2}\cos\theta$	$m_1 = \dfrac{\sqrt{2}}{2}\cos\theta$	$n_1 = \sin\theta$
2.....	$l_2 = \dfrac{\sqrt{2}}{2}$	$m_2 = -\dfrac{\sqrt{2}}{2}$	$n_2 = 0$
3.....	$l_3 = \dfrac{\sqrt{2}}{2}\sin\theta$	$m_3 = \dfrac{\sqrt{2}}{2}\sin\theta$	$n_3 = -\cos\theta$

dans la formule fondamentale

$$\left.\begin{array}{l} a_{ij} \\ b_{ij} \end{array}\right\} = 4\sigma_{ij} = 2\left[l_i l_j \frac{\partial A}{\partial \xi} + m_i m_j \frac{\partial B}{\partial \xi} + n_i n_j \frac{\partial C}{\partial \xi}\right]\Xi,$$

on obtient les coefficients des tenseurs [σ] et [α] qui sont, au facteur 2Ξ près,

$$\left|\begin{array}{lll} a_{11} = \dfrac{1}{2}\dfrac{\partial(A+B)}{\partial\xi}\cos^2\theta + \dfrac{\partial C}{\partial\xi}\sin^2\theta & b_{12} = \dfrac{1}{2}\dfrac{\partial(A-B)}{\partial\xi}\cos\theta & a_{13} = -\dfrac{\partial C}{\partial\xi}\sin\theta\cos\theta \\ b_{21} = b_{12} & a_{22} = \dfrac{1}{2}\dfrac{\partial(A+B)}{\partial\xi} & b_{23} = \dfrac{1}{2}\dfrac{\partial(A-B)}{\partial\xi}\sin\theta \\ a_{31} = a_{13} & b_{32} = b_{23} & a_{33} = \dfrac{1}{2}\dfrac{\partial(A+B)}{\partial\xi}\sin^2\theta + \dfrac{\partial C}{\partial\xi}\cos^2\theta \end{array}\right|$$

Oscillations A. — On obtient ici les coefficients des tenseurs $[\sigma]$ et $[\alpha]$ à partir de la formule fondamentale

$$\left.\begin{matrix} a_{ij} \\ b_{ij} \end{matrix}\right\} = 4\tau_{ij} = 2(A-B)\frac{\partial l_i l_j}{\partial \xi}\,\Xi,$$

en y remplaçant l_1, l_2, l_3 par $\sin\beta\cos\theta$, $\cos\beta$, $\sin\beta\sin\theta$, en considérant β comme une fonction de ξ, en dérivant par rapport à ξ et en posant enfin $\beta = 45°$. Ces coefficients sont, au facteur $2\frac{\partial\beta}{\partial\xi}\Xi$ près,

$$\begin{vmatrix} a_{11}=(A-B)\cos^2\theta & b_{12}=0 & a_{13}=(A-B)\sin\theta\cos\theta \\ b_{21}=0 & a_{22}=(B-A) & b_{23}=0 \\ a_{31}=(A-B)\sin\theta\cos\theta & b_{32}=0 & a_{33}=(A-B)\sin^2\theta \end{vmatrix}$$

De notre hypothèse sur l'orientation des molécules d'eau dans le cristal découle donc l'inactivité de l'oscillation $A\alpha$. A cette approximation on a en 3494 une bande symétrique donnée par l'oscillation $A\sigma$.

Lorsque l'axe binaire est orienté parallèlement à Ox, les intensités prévues sont

Pour la bande 3404 :

$$I+i = \left[\frac{1}{2}\frac{\partial(A+B)}{\partial\xi}\sin^2\theta + \frac{\partial C}{\partial\xi}\cos^2\theta\right]^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial\xi}\right)^2\sin^2\theta\cos^2\theta + \frac{1}{4}\left(\frac{\partial(A-B)}{\partial\xi}\right)^2;$$

Pour la bande 3494 :

$$I+i=(A-B)^2\sin^2\theta.$$

L'intensité de la bande 3494 doit s'annuler lorsque $\theta = 0$, c'est-à-dire lorsque le plan du clivage fibreux (ou de la molécule d'eau) est parallèle au plan 1 — 2 que nous avons pris pour plan de diffusion. Elle doit être maximum lorsque $\theta = 90°$, c'est-à-dire lorsque le plan de clivage est parallèle au plan 2 — 3 perpendiculaire au plan de diffusion.

11. Pour vérifier ces conclusions, nous avons taillé un cristal de gypse suivant un prisme octogonal à génératrices parallèles à l'axe binaire et, après avoir couché l'axe suivant le faisceau de lumière incident Ox, nous avons fait tourner le cristal et photographié successivement le spectre diffusé suivant Oy à travers chacune des huit faces du prisme octogonal. Nous avons constaté que :

1° l'intensité des bandes diffusées par deux faces opposées est la même;

2° la raie symétrique de l'ion SO_4 garde une intensité constante;

3° les bandes de l'eau présentent un maximum et un minimum à 90° l'un de l'autre;

4° l'intensité de la bande S 3044 est maximum et celle de la bande A 3494, minimum lorsque le plan du clivage fibreux est parallèle au plan de diffusion de la lumière.

Par enregistrement des spectres au microphotomètre, nous avons obtenu, en prenant comme terme de comparaison l'intensité de la raie 1007, les résultats suivants :

Clivage fibreux	1007	3404	3494
parallèle au plan de diffusion ($\theta = 0$)...........	1	0,55	0,05
perpendiculaire au plan de diffusion ($\theta = 90°$)......	1	0,10	0,15

Comme nous l'avions prévu, l'intensité de la bande 3494 est minimum lorsque le clivage fibreux est parallèle au plan de diffusion; mais le minimum n'est pas nul, et cela n'a rien d'étonnant puisque le calcul simplifié qui nous avait conduits à un minimum nul s'appliquait à des molécules dont la forme et l'orientation n'étaient qu'à peu près exactes. En réalité, l'oscillation $A\alpha$ n'est pas inactive; on constate en effet :

1° que, pour $\theta = 0$ (minimum d'intensité), le facteur de dépolarisation ρ est supérieur à 1;

2° que la position de la bande 3494 varie légèrement suivant l'orientation qu'on donne au cristal.

Si maintenant on oriente l'axe binaire parallèlement à Oz, on a

$$I+i=(A-B)^2\left(1+\frac{\sin^2 2\theta}{4}\right) \quad \text{et} \quad \frac{i}{I}=\frac{\sin^2 2\theta}{4}.$$

L'expérience montre qu'effectivement la bande 3494 est intense et polarisée avec $\rho < 1$.

En ce qui concerne les oscillations S, lorsqu'on oriente l'axe binaire parallèlement à Ox, on observe une bande intense et très polarisée avec $\rho < 1$. Or, le calcul donne dans ce cas

$$i = b_{21}^2 + b_{23}^2 = \frac{1}{4}\left[\frac{\partial(A-B)}{\partial\xi}\right]^2.$$

Nous pouvons donc considérer comme presque nuls les coefficients b du tenseur $[\tau]$ et la bande 3404 se trouve être, elle aussi, une bande symétrique σ. Si maintenant nous faisons tourner le cristal autour de l'axe Ox, l'intensité de la bande varie depuis le maximum $\left(\frac{\partial C}{\partial\xi}\right)^2$ pour $\theta = 0$ jusqu'au minimum $\frac{1}{4}\left[\frac{\partial(A+B)}{\partial\xi}\right]^2$, qui est environ 5,5 fois plus petit, pour $\theta = 90°$. On en conclut que $\left|\frac{\partial(A+B)}{\partial\xi}\right|$ diffère peu de $\left|\frac{\partial C}{\partial\xi}\right|$ et que, probablement, la réfractivité de la molécule $\frac{A+B+C}{3}$ reste à peu près constante au cours d'une oscillation S. En définitive,

$$\frac{\partial A}{\partial\xi} \simeq \frac{\partial B}{\partial\xi} \simeq -\frac{1}{2}\frac{\partial C}{\partial\xi}.$$

Ainsi toutes les observations que nous avons pu faire sur le spectre Raman de l'eau de cristallisation dans le gypse sont faciles à interpréter si l'on admet la structure proposée par Wooster. Les oscillations $S\alpha$ et $A\alpha$ sont peu actives, et c'est la raison pour laquelle l'un de nous [12] avait pu conclure antérieurement, au cours d'une étude plus sommaire, que les bandes 3404 et 3494 proviennent d'oscillations symétriques par rapport à l'axe binaire.

Manuscrit reçu le 3 juillet 1942.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] J. Cabannes, *C. R. Acad. Sc.*, 1940, **211**, p. 625.
[2] J. Cabannes, *C. R. Acad. Sc.*, 1940, **211**, p. 750.
[3] R. Aynard, *C. R. Acad. Sc.*, 1940, **211**, p. 647.
[4] Kastler et Rousset, *J. de Physique*, 1941, **2**, p. 49.
[5] Rousset et Lochet, *J. de Physique*, 1942, **3**, p. 146.
[6] W. A. Wooster, *Zeitschrift für Kristallographie*, 1936, **94**, p. 375.
[7] K. S. Krishnan, *Indian Journal of Physics*, 1929, **4**, p. 131.
[8] Schaeffer, Matossi et Aderhold, *Zeitschrift für Physik*, 1930, **65**, p. 289 et 319.
[9] H. Nisi, *Japan. Journal of Physics*, 1931, **7**, p. 1.
[10] F. Rasetti, *Nuovo Cimento*, 1932, **9**, fasc. **3**.
[11] J. Cabannes, *C. R. Acad. Sc.*, 1932, **195**, p. 1353.
[12] J. Cabannes, *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **207**, p. 700.
[13] J. W. Ellis, *Physical Review*, 1931, **38**, p. 693.

L'EFFET RAMAN ET LE PIVOTEMENT DES MOLÉCULES DANS LES CRISTAUX : ÉTUDE DES SPECTRES DE BASSES FRÉQUENCES DES COMPOSÉS DIHALOGÉNÉS DU BENZÈNE

Par A. ROUSSET et R. LOCHET,

Faculté des Sciences de Bordeaux, Laboratoire de Physique générale.

Sommaire. — Les raies de basse fréquence des spectres Raman des cristaux organiques sont dues à des pivotements cohérents des molécules autour de leurs axes d'inertie. Cette hypothèse, qui nous avait permis d'interpréter les raies externes du naphtalène cristallisé, s'est montrée féconde dans le cas des dérivés dihalogénés du benzène dont la structure cristalline est assez bien connue grâce aux rayons X. Nous avons pu classer les fréquences des diiodobenzènes (méta et ortho) d'après la seule énumération des basses fréquences. Après avoir exposé notre étude expérimentale de la polarisation des raies externes des dérivés para (dichloro et dibromobenzène), nous montrons que notre théorie des pivotements rend bien compte encore ici des fréquences et du type de symétrie des oscillations. Mais, dans le cas général, sous la forme simplifiée où nous l'avons développée, elle ne peut donner l'intensité de la raie diffusée, qui est liée aux variations de réfractivités de la maille au cours de l'oscillation. Il est remarquable que, contrairement à ce qui a été observé avec d'autres cristaux (calcite par exemple), on ne trouve pas, dans les spectres de ces cristaux organiques, de raies dues à des « translations » des molécules, mais que l'on doive attribuer toutes les raies externes à des « pivotements ».

Introduction. — Dans le spectre Raman d'un cristal de quartz qui n'est qu'une énorme molécule dont tous les atomes sont solidement liés, on ne peut distinguer les fréquences caractéristiques d'un groupe d'atomes dont les oscillations seraient, en première approximation, indépendantes de la structure cristalline. Dans d'autres nombreux cristaux, au contraire, existent des groupes d'atomes plus étroitement liés entre eux qu'ils ne le sont avec le reste du cristal : ions CO_3^{--} de la calcite, NO_3^- du nitrate de sodium, ions SO_4^{--} et molécules H_2O du gypse, molécules dans le naphtalène comme dans la plupart des corps organiques. On retrouve, dans la calcite et le gypse, des fréquences très voisines de celles observées dans la solution aqueuse d'un carbonate et d'un sulfate alcalin, dans le naphtalène fondu des fréquences très voisines de celles du naphtalène cristallisé. Ainsi, on peut facilement distinguer, d'une part, les déformations internes du groupement complexe, de fréquences relativement élevées, d'autre part, les déplacements d'ensemble de ces groupes par rapport aux éléments voisins, de fréquences plus basses.

Il était intéressant d'étudier l'effet Raman dans les cristaux dont la maille contient plusieurs molécules ou ions, tant au point de vue des déformations internes de ces groupements que de leurs déplacements d'ensemble.

Dans son étude sur les bandes Raman internes de l'eau de cristallisation du gypse, Mlle R. Aynard [1] a montré qu'on pouvait expliquer très simplement la polarisation et l'intensité de ces bandes : après avoir dénombré et classé les fréquences propres de la molécule prise isolément, il suffit de coupler les mouvements de toutes les molécules de la maille de façon à retrouver les oscillations symétriques par rapport aux centres, qui sont les seules actives dans la diffusion moléculaire.

Pour les raies externes du naphtalène cristallisé, nous avons donné [2] une interprétation analogue : chacune des deux molécules de la maille exécute autour des axes de son ellipsoïde d'inertie des pivotements de faible amplitude. Par leur couplage par rapport à l'axe binaire, ces pivotements donnent naissance à deux oscillations distinctes, symétrique et antisymétrique par rapport à cet axe. Après avoir retrouvé sur nos clichés les six fréquences prévues par la théorie, nous avons vérifié que, suivant les orientations du cristal et de la vibration incidente, ces raies avaient l'intensité et l'état de polarisation prévus par la théorie des pivotements.

Mais, dans notre calcul des intensités, nous avons simplement ajouté les moments induits dans chaque molécule pivotante par la vibration lumineuse incidente négligeant ainsi l'action des doublets induits dans les molécules voisines. Cette hypothèse tombe certainement en défaut avec les cristaux des dérivés dihalogénés du benzène : dans les dérivés en para, les deux atomes d'halogènes d'une même molécule sont à 6 Å l'un de l'autre et seulement à 3 Å des atomes des molécules voisines; à cause de la réfractivité très élevée de ces atomes, on doit prévoir une réfractivité moléculaire du cristal très différente de la réfractivité moléculaire du fluide. La forme et la fréquence de l'oscillation de la maille restent sensiblement celles prévues par la théorie des pivotements, mais les intensités, qui dépendent des variations de réfractivité de la maille, peuvent différer profon-

dément de celles que nous avons calculées à partir des réfractivités, supposées constantes, des molécules prises isolément.

Les résultats expérimentaux rapportés ici sont, d'une part, des mesures de fréquences publiées par Vuks [3] et par Gross et Korshunow [4], d'autre part nos mesures de polarisation sur le paradichlorobenzène et le paradibromobenzène. Ces mesures nous permettront de compléter la liste des fréquences et de donner la forme des oscillations correspondantes Lès structures cristallines de la plupart de ces composés ont été déterminées aux rayons X par Hendricks et ses collaborateurs [6].

Voici le tableau des fréquences mesurées par les auteurs cités plus haut et relatives aux dérivés dihalogénés du benzène, à l'état cristallisé (1) :

Dichlorobenzène-1.4 (para) (cm^{-1}).	27,5	46,5	54	93	
Dibromobenzène-1.4 (para) (cm^{-1}).	20,1	37,8	93		
Diiodobenzène-1.4 (para) (cm^{-1})..	15	25	93		
Diiodobenzène-1.3 (méta) (cm^{-1})..	24	79	101		
Diiodobenzène-1.2 (ortho) (cm^{-1})..	23	46	74	89	127

I. — Cas du diiodobenzène-1.3.

La maille est orthorhombique et renferme quatre molécules dont les axes d'inertie sont sensiblement parallèles entre eux et parallèles aux trois axes binaires de la maille. Les cosinus directeurs des axes de pivotement OU, OV et OW (voir *fig.* 1), par rapport aux trois axes binaires 1, 2, 3, s'obtiennent immédiatement :

Fig. 1.

	1.	2.	3.
U	0	0	1
V	1	0	0
W	0	1	0

et les tenseurs qui relient le vecteur électrique $\vec{E}$ de l'onde incidente et le moment induit $\vec{M}$ qui émet la raie Raman, rapportés aux axes 1, 2, 3, prennent les formes simplifiées ci-dessous [7] :

(U).

	E_1.	E_2.	E_3.
M_1..	0	1	0
M_2..	1	0	0
M_3..	0	0	0

(V).

	E_1.	E_2.	E_3.
M_1..	0	0	0
M_2..	0	0	1
M_3..	0	1	0

(W).

	E_1.	E_2.	E_3.
M_1..	0	0	1
M_2..	0	0	0
M_3..	1	0	0

(1) Des mesures de fréquences sur les spectres du dichloro-1-4 et du dibromo-1-4 ont été publiées par S. C. Sirkar er J. Gupta (*Indian Journal of Physics*, 1936, t. **10**, p. 473), mais leurs résultats sont, en général, moins complets que ceux de Vuks.

On doit donc observer trois fréquences de pivotement, chacune d'elles étant symétrique par rapport à un axe et antisymétrique par rapport aux deux autres. L'attribution des trois fréquences trouvées expérimentalement, par Gross et Korshunov est immédiate, les moments d'inertie principaux étant très différents ($I_U : I_V : I_W = 1 : 0 : 4$). On prendra donc :

Pour (U), ($S_3 A_1 A_2$), $\nu = 101$ cm^{-1},
» (V), ($S_1 A_2 A_3$), $\nu = 79$ »
» (W), ($S_2 A_1 A_3$), $\nu = 24$ »

On en déduit que les forces de rappel F, qui varient comme $I\nu^2$, sont entre elles comme

$$F_U : F_V : F_W = 4 : 8 : 1,$$

Contrairement à ce qu'on observe dans le naphtalène, au point de vue des forces de rappel, le cristal du diiodobenzène-1.3 est très anisotrope; ces forces de rappel sont très faibles dans le cas où le pivotement déplace le noyau benzénique dans son plan.

II. — Cas du diiodobenzène-1.2.

La maille cristalline est monoclinique avec un angle γ voisin de 90°. L'arrangement des quatre molécules de la maille n'est pas connu avec précision, mais on sait que les plans des noyaux benzéniques ne sont pas parallèles. L'orientation des axes de pivotement par rapport aux lignes neutres étant quelconque, on doit prévoir, par couplage, un dédoublement de chacune des fréquences de pivotement des molécules supposées isolées : comme dans le cas du naphtalène, au pivotement autour de OU (*fig.* 2) doivent correspondre deux oscillations, symétrique (U_S) et antisymétrique (U_A) par rapport à l'axe binaire. De même, pour V (V_S et V_A) et pour W (W_S et W_A).

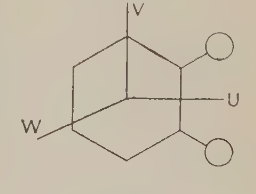


Fig. 2.

Kross et Korshunow ont bien trouvé six raies externes dans le spectre Raman du diiodobenzène-1.2. Pour trois d'entre elles (23, 74 et 101 cm^{-1}) les fréquences sont très sensiblement les mêmes que celles obtenues avec le diiodo-1.3 (soit 24, 79 et 101 cm^{-1}). Comme les molécules de ces deux dérivés ont exactement les mêmes moments d'inertie, l'attribution de ces fréquences est immédiate; 23 cm^{-1} est due à un pivotement autour de OW; 74 cm^{-1} à un pivotement autour de OV et 101 cm^{-1} à un pivotement autour de OU. A chacune de ces fréquences il faut associer la fréquence voisine pour constituer trois groupes de deux raies se rapportant chacune à un même pivot.

Mais, en l'absence de toute mesure de polarisation, on ne peut préciser la forme, symétrique ou anti-

symétrique, de chacune de ces six oscillations.

La dissymétrie des forces de rappel, signalée pour le diiodo-1.3, se retrouve encore, quoique moins accentuée, avec les fréquences supplémentaires 46, 89 et 127 cm^{-1} du diiodo-1.2. Pour ces trois raies, les produits $I\nu^2$ du moment d'inertie par le carré de la fréquence sont entre eux comme 2 : 3 : 1.

Pivot.	W (cm^{-1}).	V (cm^{-1}).	U (cm^{-1}).
Diiodobenzène 1.3	24	79	101
» 1.2	24-46	74-89	100-127

Une anisotropie aussi forte des couples de rappel suppose un couplage serré des molécules anisotropes et explique les grandes différences de fréquences que l'on remarque entre les oscillations symétrique et antisymétrique correspondant à un même pivot.

III. — Cas des dichloro et dibromobenzène-1.4.

1. Tenseurs théoriques. — Le dichloro-benzène-1.4 et le dibromobenzène-1.4 sont isomorphes. Leur maille monoclinique renferme deux molécules. Quoique la répartition des molécules soit différente d'un dérivé à l'autre, les orientations des axes d'inertie rapportées aux axes de l'ellipsoïde des indices sont les mêmes : les plans des noyaux benzéniques sont sensiblement parallèles et les axes OU (*fig.* 3 et 5) sont normaux entre eux. Quant à l'ellipsoïde des indices, son axe 1 est perpendiculaire au plan des noyaux (donc parallèle à OW), son axe 3 est situé dans le plan des noyaux et son axe 2 (l'axe binaire) situé dans le plan des noyaux benzéniques, fait avec OU un angle de 45°. D'où le tableau des cosinus directeurs

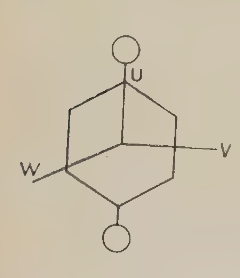


Fig. 3.

	1.	2.	3.
U	0	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$
V	0	$-\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$
W	1	0	0

et des tenseurs (U), (V), (W) relatifs aux pivotements ci-après. Les raies correspondant au tenseur (U) s'identifient immédiatement avec la large bande en 95 cm^{-1} commune aux dérivés chlorés et bromés (²). *Mais les moments d'inertie relatifs aux axes OV et OW étant sensiblement égaux, il n'est plus possible d'attribuer un pivot (OV ou OW) à chaque raie par la seule mesure de sa fréquence.* C'est pourquoi nous avons fait une étude complète de la polarisation des raies externes de ces dérivés.

(U).

	E_1.	E_2.	E_3.
M_1..	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
M_2..	$\frac{1}{2}$	0	0
M_3..	$\frac{1}{2}$	0	0

(V).

	E_1.	E_2.	E_3.
M_1..	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
M_2..	$\frac{1}{2}$	0	0
M_3..	$\frac{1}{2}$	0	0

(W).

	E_1.	E_2.	E_3.
M_1..	0	0	0
M_2..	0	1	0
M_3..	0	0	1

2. Technique expérimentale. — Notre montage optique a été maintes fois décrit [2]; signalons toutefois la grande dispersion du spectrographe utilisé (7 Å au millimètre dans la région 0μ,436) dont l'objectif de chambre est cependant ouvert à $f/10$.

Les mesures de polarisation ne peuvent être complètes et précises que si l'on dispose d'un monocristal en forme de parallélépipède rectangle, dont les lignes neutres sont parallèles aux arêtes. Comme au moins quatre faces sur six sont des faces artificielles, il faut partir de monocristaux assez volumineux, de quelques centimètres cubes, pour que la longueur des arêtes du cristal taillé atteigne l'ordre du centimètre.

Les monocristaux de paradichlorobenzène et de paradibromobenzène, comme ceux de naphtalène destinés à d'autres recherches, ont été obtenus par le refroidissement lent du liquide, mais nous avons employé des dispositifs différents suivant l'importance des quantités de produit dont nous disposions.

Avec le paradichlorobenzène et le naphtalène, nous provoquons cette solidification lente dans un cristallisoir de 15 cm de diamètre, avec une épaisseur de liquide atteignant 1,5 à 2 cm. Le cristallisoir est exposé au rayonnement d'une résistance chauffante de grande surface, placée horizontalement, à quelques centimètres au-dessus de la surface libre du liquide (*fig.* 4). Le courant initial est suffisant pour maintenir tout le corps à l'état liquide : en faisant décroître lentement et régulièrement l'intensité du courant, on provoque la cristallisation à partir du fond par couches horizontales de hauteur croissante : l'opération dure deux jours environ. La diminution lente, mais très régulière, du chauffage est obtenue grâce

(²) Cette bande, large de 20 cm^{-1} environ, paraît, en général, avec une faible intensité sur nos clichés à grande dispersion; elle semble multiple sans qu'il soit possible de reconnaître sur chaque cliché, la fréquence de la composante qui paraît. Elle n'a fait l'objet d'aucune étude quantitative précise et n'est pas reportée dans les Tableaux I et II.

à un stabilisateur de tension et à un rhéostat liquide qu'un siphon vide lentement. Le disque solide qu'on retrouve en fin d'opération comprend parfois (cas du naphtalène) quatre ou cinq monocristaux dont les volumes atteignent de 10 à 20 cm³.

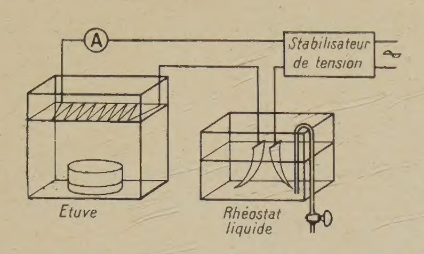


Fig. 4.

Comme nous ne disposions que de quelques centimètres cubes de paradibromobenzène, nous avons suivi, pour l'obtention d'un monocristal, la méthode préconisée par Gross et Vuks [5]. Un tube vertical de 2 cm de diamètre est rempli de paradibromobenzène liquide. Après avoir traversé une bague chauffante, il plonge, par sa partie inférieure effilée, dans de l'eau froide. La vitesse de chute étant de l'ordre de 3 cm en 24 h, la cristallisation progresse du bas vers le haut par couches horizontales. La masse solidifiée, quoique transparente, n'est pas, en général, monocristalline. Gross et Vuks, qui ne cherchaient qu'à mesurer les fréquences des raies externes exposaient à la lumière le tube et son contenu; au contraire, nous avons dû, après avoir sorti le cylindre solide, tailler notre parallélépipède dans une partie monocristalline. Aussi le cristal définitif était d'assez petit volume : 8 mm × 8 mm × 3 mm. On s'explique qu'avec une profondeur éclairée de l'ordre du millimètre sur les clichés obtenus en lumière polarisée, les raies Raman n'apparaissent que faiblement (Tableau II).

L'axe binaire (axe 2) est toujours facile à identifier : c'est la ligne neutre commune à la face de clivage et à l'une des faces artificielles obtenues dans la première opération de la taille du cristal, lorsqu'on le découpe par des plans normaux à la face du clivage et parallèles aux lignes neutres de cette face. L'identification des autres arêtes du cristal avec les axes cristallographiques 1 et 3 s'obtient sans ambiguïté d'après l'orientation que prend le cristal dans le champ magnétique. Les plans des noyaux benzéniques s'orientent toujours parallèlement au champ : l'axe 1 qui est perpendiculaire au plan des noyaux se met en croix avec le champ.

3. **Résultats expérimentaux**. — Soit XYZ le trièdre de référence, et soit OX la direction du faisceau incident qui transporte de la lumière naturelle ou de la lumière polarisée, la vibration rectiligne étant parallèle soit à OY, soit à OZ.

Tableau I. — *Polarisation des raies externes du paradichlorobenzène.*

(A, 27,5 cm⁻¹; B, 47,5 cm⁻¹; C, 48,7 cm⁻¹; D, 56,0 cm⁻¹).

Orientation du cristal	Lumière naturelle	E_z	E_y
Z 2, X 1, Y 3	A B C D	B C	A D
Z 3, X 1, Y 2	A B C D	B D	A C
Z 1, X 2, Y 3	A C D	C	A D
Z 3, X 2, Y 1	A B C D	A B	C D
Z 1, X 3, Y 2	A C D	D	A C
Z 2, X 3, Y 1	A B C D	A B	C D

Tableau II. — *Polarisation des raies externes du paradibromobenzène.*

(A, 20,4 cm⁻¹; B, 37,4 cm⁻¹; C, 39,4 cm⁻¹; D, 40,0 cm⁻¹).

Orientation du cristal	Lumière naturelle	E_z	E_y
Z 2, X 1, Y 3	A B C	C	A B
Z 3, X 1, Y 2	A B C D	B D	A C
Z 1, X 2, Y 3	A B C D	C D	A B
Z 3, X 2, Y 1	A B C D	A D	B C
Z 1, X 3, Y 2	A B C D	B D	A C
Z 2, X 3, Y 1	A B C	A	B C

Le faisceau diffusé suivant OY est analysé par un Wollaston qui sépare les deux vibrations, *I* parallèle à OZ et *i* parallèle à OX. Pour chacune des six orientations possibles du cristal, nous avons pris trois clichés correspondant à l'excitation en lumière naturelle et en lumière polarisée suivant OZ ou OY.

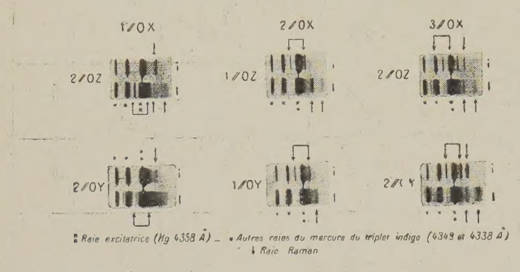
Les résultats de ces mesures sont reportés sous une forme schématique dans les Tableaux I et II :

1° *Pour les raies de basses fréquences, tout se passe comme si le cristal était terbinaire.* On sait, en effet, que lorsqu'un axe binaire est couché sur le faisceau

incident de lumière naturelle, les spectres correspondant à la vibration i, ne changent pas si l'on fait tourner le cristal de 90° autour du faisceau incident. Cette propriété se retrouve bien avec chacun des axes 1, 2 et 3 (*voir* les Tableaux I et II et les clichés des planches I et II).

PLANCHE I.

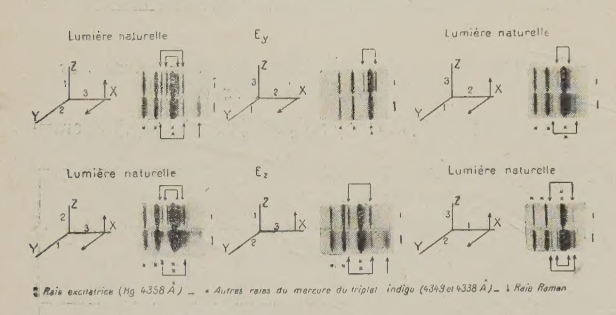
Paradichlorobenzène. Excitation en lumière naturelle.



⁝ Raie excitatrice (Hg 4358 Å) — • Autres raies du mercure du triplet indigo (4349 et 4338 Å) ↓ Raie Raman

PLANCHE II.

Paradibromobenzène.



⁝ Raie excitatrice (Hg 4358 Å) — • Autres raies du mercure du triplet indigo (4349 et 4338 Å) — ↓ Raie Raman

2° *Cette étude de la polarisation nous a permis de résoudre certaines bandes en deux ou trois raies de fréquences voisines.*

a. Ces composantes n'ont pas, en général, le même état de polarisation; on peut les observer dans deux spectres différents dont la juxtaposition montre que ces raies y occupent des positions légèrement différentes. C'est ainsi que la bande repérée en 37,8 cm⁻¹ par Vuks dans le dérivé bromé apparaît double au seul examen des clichés, lorsque les deux composantes 37,4 et 40 cm⁻¹ se retrouvent séparément en I et i.

b. A leur tour, les bandes 40 cm⁻¹ du dibromo et 46,5 cm⁻¹ du dichloro se sont révélées doubles au seul examen des tenseurs correspondants. En effet, pour ces deux bandes, les tenseurs qui relient la vibration incidente $\vec{E}$ et la vibration diffusée $\vec{M}$, rapportées aux axes 1, 2, 3, sont de la forme :

	E_1.	E_2.	E_3.
M_1......	★	★	·
M_2......	★	·	·
M_3......	·	·	★

Pour 40 cm⁻¹.

et

	E_1.	E_2.	E_3
M_1......	·	★	·
M_2......	★	★	·
M_3......	·	·	★

Pour 46,5 cm⁻¹.

Le premier résulte de la superposition des deux tenseurs :

$$(S_1 S_2 S_3) \left| \begin{array}{ccc} \star & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \star \end{array} \right| \quad \text{et} \quad (S_3 A_1 A_2) \left| \begin{array}{ccc} \cdot & \star & \cdot \\ \star & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{array} \right|$$

Le second se décompose en

$$(S_1 S_2 S_3) \left| \begin{array}{ccc} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \star & \cdot \\ \cdot & \cdot & \star \end{array} \right| \quad \text{et} \quad (S_3 A_1 A_2) \left| \begin{array}{ccc} \cdot & \star & \cdot \\ \star & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{array} \right|$$

$(S_1S_2S_3)$ désignant la vibration totalement symétrique, $(S_iA_jA_k)$ la vibration antisymétrique par rapport aux axes j et k.

En choisissant les cas expérimentaux où la séparation des composantes se trouve favorisée par leurs états de polarisation différents, nous avons pu résoudre chacune de ces bandes en deux composantes, dont la différence de fréquence est inférieure à la largeur de chaque raie.

3° On trouvera au début de la page suivante pour ces deux dérivés para, rangées par ordre de grandeurs croissantes, les fréquences de toutes les raies externes (la bande 95 cm⁻¹ exceptée), le tenseur correspondant et le type de symétrie. Une lettre placée à côté de chaque tenseur permet de retrouver la raie correspondante dans les tableaux schématiques ci-après.

Nous pouvons enfin indiquer quel est le pivot de la molécule dans chacune des oscillations. Pour les trois raies prévues par les tenseurs théoriques, l'attribution est immédiate. Les pivotements autour de V donnent les deux raies $S_3A_1A_2$ et $S_2A_1A_3$. Les pivotements autour de W donnent la fréquence symétrique $S_1S_2S_3$ et la plus basse des fréquences antisymétrique $S_1A_2A_3$ puisque le pivot W est parallèle à l'axe 1.

Nous avons schématisé ces quatre oscillations d'ensemble de la maille dans la figure 5 où nous avons placé, d'après Hendricks, quatre molécules voisines. Le cristal a la symétrie holoèdre du système monoclinique (groupe C_2^5 h). Outre les centres des molécules, on trouve d'autres centres de symétrie O par exemple. Comme seules les oscillations symétriques par rapport au centre sont actives dans la diffusion de la lumière : 1° on ne doit tenir compte que des mouvements des molécules qui laissent fixe leur centre de gravité (pivotement); 2° ces mouvements doivent rester symétriques par rapport aux autres centres, O par exemple.

On voit sur ce schéma que, dans l'oscillation $S_1A_2A_3$, les positions relatives des atomes d'halogènes sont fortement modifiées : les fortes variations de réfractivité qui en résultent *pour la maille* se traduisent par une grande intensité de la radiation diffusée. Dans les tenseurs théoriques, au contraire, elle ne paraît pas : c'est parce que, dans notre théorie simplifiée, les moments induits par le pivotement des molécules *isolées* s'y détruisent deux à deux.

Paradichlorobenzène.

	E_1.	E_2.	E_3.
M_1.......	·	·	·
M_2.......	·	·	★
M_3.......	·	★	·

(A) 27,5 cm⁻¹.
($S_1 A_2 A_3$).

	E_1.	E_2.	E_3.
M_1.......	·	·	·
M_2.......	·	★	·
M_3.......	·	·	★

(B) 47,5 cm⁻¹.
($S_1 S_2 S_3$).

	E_1.	E_2.	E_3.
M_1.......	·	·	★
M_2.......	·	·	·
M_3.......	★	·	·

(C) 48,7 cm⁻¹.
($S_2 A_1 A_3$).

	E_1.	E_2.	E_3.
M_1.......	·	★	·
M_2.......	★	·	·
M_3.......	·	·	·

(D) 56,0 cm⁻¹.
($S_3 A_1 A_2$).

Paradibromobenzène.

	E_1.	E_2.	E_3.
M_1.......	·	·	·
M_2.......	·	·	★
M_3.......	·	★	·

(A) 20,4 cm⁻¹.
($S_1 A_2 A_3$).

	E_1.	E_2.	E_3
M_1.......	·	·	★
M_2.......	·	·	·
M_3.......	★	·	·

(B) 37,4 cm⁻¹.
($S_2 A_1 A_3$).

	E_1.	E_2.	E_3.
M_1.......	·	★	·
M_2.......	★	·	·
M_3.......	·	·	·

(C) 39,4 cm⁻¹.
($S_3 A_1 A_2$).

	E_1.	E_2.	E_3
M_1.......	★	·	·
M_2.......	·	·	·
M_3.......	·	·	★

(D) 40,0 cm⁻¹.
($S_1 S_2 S_3$).

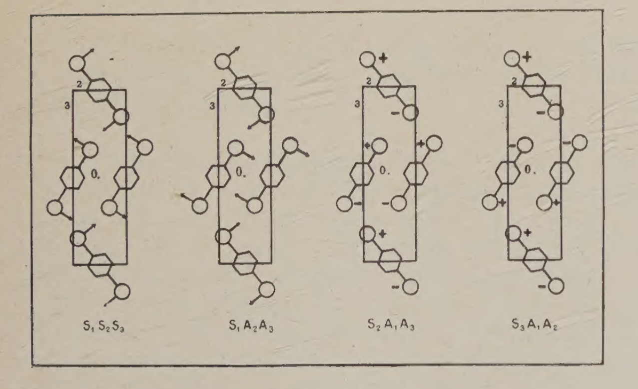


Fig. 5.

Enfin, si l'on suppose, comme le suggère le schéma, qu'au cours de l'oscillation $S_3A_1A_2$ l'ellipsoïde des réfractivités de la maille ne fait que pivoter autour d'un axe parallèle à l'axe 2, la raie correspondante ne devrait pas paraître dans la diffusion. En réalité, on l'obtient mais avec une intensité beaucoup plus faible que celle des autres (raies C).

IV. — Cas du diiodobenzène-1.4.

Ici encore, puisqu'on connaît la position des molécules dans la maille, on pourrait calculer les tenseurs théoriques, mais en l'absence de toute mesure de polarisation il ne nous est pas possible d'attribuer à chaque fréquence un pivot et un type de symétrie; la raie 25 cm⁻¹ étant sans doute multiple.

On est sûr cependant que ces oscillations sont dues à des pivotements des molécules :

1° Les centres de gravités des molécules étant des centres de symétrie, seuls les mouvements qui laissent fixes ces centres de gravité (donc les pivotements) sont actifs dans la diffusion de la lumière.

2° Quand on passe du dérivé chloré au dérivé bromé, puis iodé, le carré de la fréquence de l'oscillation $S_1A_2A_3$ et le carré de la fréquence moyenne des oscillations $S_1S_2S_3$, $S_2A_1A_3$ et $S_3A_1A_2$ varient en raison inverse des moments d'inertie et non en raison inverse des masses moléculaires. La confrontation des produits $\nu^2 I$ et $\nu^2 M$ est nettement en faveur de l'hypothèse des pivotements contre celle des translations (*voir* Tableau III) :

Tableau III.

	ν.	$\nu^2 I$.	$\nu^2 M$	ν.	$\nu^2 I$.	$\nu^2 M$.
Dichloro-1.4......	51	75	75	27,5	76	76
Dibromo-1.4......	38	84	66	20,1	80	67
Diiodo- 1.4.....	25	78	40	15	73	49

V. — Conclusions.

C'est à des pivotements des molécules autour de leurs axes principaux d'inertie qu'il faut attribuer les fréquences externes des dérivés dihalogénés du benzène. Mais notre théorie de la diffusion de la lumière par les molécules pivotantes supposées isolées dans l'espace ne peut rendre compte des intensités des vibrations diffusées, intensités qui dépendent des variations de réfractivité de la maille cristalline, en général très différente de la somme des réfractivités des molécules qui entrent dans cette maille. Cependant, en fixant le type de symétrie des oscillations correspondantes, cette théorie nous a permis de classer les basses fréquences de la plupart des dérivés dihalogénés.

Notre étude du dichloro et du dibromobenzène-1.4 a révélé que, dans ces cristaux du système mono-

clinique, les raies de basses fréquences ont le caractère de polarisation des raies des cristaux terbinaires. La symétrie des fréquences de pivotement des molécules est liée à celle de l'ellipsoïde des réfractivités de la maille. Si l'on suppose négligeable la réfractivité des noyaux benzéniques devant celle des halogènes, on voit (*fig.* 5) que l'ellipsoïde des réfractivités de la maille supposée réduite aux quatre atomes d'halogènes situés autour du centre O, a ses axes confondus avec ceux du cristal, comme dans un cristal terbinaire. On vérifie, une fois de plus, que la symétrie du milieu cristallin n'est qu'une symétrie minimum qui peut être inférieure à celle des phénomènes observés dans le cristal.

Enfin, on sait que, dans la maille la plus générale d'un cristal à groupements complexes, les oscillations externes peuvent résulter d'une combinaison des mouvements de pivotements et des mouvements de translation des molécules (ou des ions). De notre étude des spectres Raman de basses fréquences des dérivés dihalogénés du benzène, comme de celle du naphtalène cristallisé, il résulte que les oscillations externes sont toujours des pivotements. Si les oscillations du type « translation » sont absentes de ces spectres, c'est parce que, dans les cristaux organiques, toutes les molécules, motifs de remplissage de l'édifice cristallin, doivent être considérées comme points équivalents d'un même réseau simple : le nombre des réseaux de points congruents se réduisant à l'unité, le nombre des fréquences « optiques » de Born correspondant à des mouvements de translation reste toujours nul.

Nous remercions M. J. Cabannes, Professeur à la Sorbonne, et M. A. Kastler, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, de l'intérêt qu'ils nous ont témoigné pendant ces recherches.

Manuscrit reçu le 5 juillet 1942.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] R. Aynard, *C. R. Acad. Sc.*, 1940, t. **211**, p. 647.
[2] A. Kastler et A. Rousset, *J. de Physique*, 1941, t. **2**, p. 49.
[3] M. Vuks, *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, 1937, t. **6**, p. 11.
[4] E. Gross et A. V. Korshunow, *C. R. Acad. Sc. U.R.S.S.*, 1939, t. **24**, p. 328.
[5] E. Gross et M. Vuks, *J. de Physique*, 1936, t. **7**, p. 113.
[6] B. Hendricks, *Zeit. für Kristallographie*, 1933, t. **84**, p. 85. — B. Hendricks, L. R. Maxwell, V. L. Mosley et M. E. Jefferson, *Journal of Chemical Physics*, 1933, t. **1**, p. 549.
[7] J. Cabannes, *C. R. Acad. Sc.*, 1940, t. **211**, p. 625.